

4, 730, 020

(19)



Eur päisches Pat ntamt  
Eur pean Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 195 931**  
**A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86102145.9

(51) Int. Cl.: C 09 D 3/80, C 08 L 25/14

(22) Anmeldetag: 19.02.86

(30) Priorität: 27.02.85 AT 571/85

(71) Anmelder: Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft,  
A-8402 Werndorf (AT)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 01.10.86  
Patentblatt 86/40

(72) Erfinder: Wilfinger, Werner, Dr., Händelstrasse 52,  
A-8010 Graz (AT)  
Erfinder: Zima, Herbert, Dr., Eichenweg 7, A-8042 Graz  
(AT)  
Erfinder: Stania, Herbert, Warenhauserstrasse 30 g,  
A-8073 Feldkirchen (AT)

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(73) Vertreter: Pittler, Robert, Dr. et al,  
Leechgasse 21 Postfach 191, A-8010 Graz (AT)

(54) Wasserverdünnbare Überzugsmittel zur Herstellung von Basisschichten bei Zweischichtlackierung.

(57) Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Überzugsmittel, die Pigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe, organische Hilfsösmittel und übliche Hilfsstoffe enthalten und welche zur Herstellung von Basisschichten («base coats») für Zweischichten-Decklackierungen, insbesondere für Metallpigmente enthaltende Basisschichten, dienen, auf der Basis von Acrylatcopolymeren.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen stellen eine Kombination aus ausgewählten Acrylatcopolymeren gelöst in definierten Lösemittelgemischen, farb- und/oder effektgebenden Pigmenten sowie gegebenenfalls Anteilen von Polymerdispersionen und Aminharzen dar.

Die Zubereitungen weisen besonders günstige applikatorische Eigenschaften auf und ergeben Decklackierungen mit ausgezeichneten Eigenschaften.

EP 0 195 931 A1

ACTORUM AG

1 Wasserverdünnbare Überzugsmittel zur Herstellung von  
Basisschichten bei Zweischicht-Decklackierung

Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Überzugs-  
mittel zur Verwendung in Pigmente sowie gegebenenfalls  
5 Füllstoffe, organische Hilfslösemittel und übliche  
Hilfsstoffe enthaltenden Basisschichten ("base coats")  
von Zweischicht-Decklackierungen, insbesondere in  
Metallpigmente enthaltenden Basisschichten, auf  
10 der Basis von Acrylatcopolymeren.

Bei der Automobillackierung, aber auch in anderen  
Bereichen, in denen man Überzüge mit guter dekorativer  
Wirkung und gleichzeitig einen guten Korrosionsschutz  
15 wünscht, ist es üblich, Substrate mit mehreren, überein-  
ander angeordneten Überzugsschichten zu versehen.

In neuerer Zeit werden Decklackierungen in zwei getrenn-  
ten Arbeitsgängen appliziert. Hierbei wird zunächst ein  
20 pigmentiertes Überzugsmittel (Basisschicht) und anschlie-  
ßend eine transparente Deckschicht, d. h. in der Regel  
ein Klarlack, der keine oder nur transparente Pigmente  
enthält, aufgebracht. Zur Erzielung eines sogenannten  
"metallic"-Effektes des Decklackes werden in der  
25 Basisschicht metallische Pigmente verwendet.

In der industriellen Praxis der Automobillackierung  
werden derzeit für diesen Zweck Überzugsmittel verwen-  
det, die einen hohen Gehalt an organischen Lösemitteln  
30 enthalten. Aus wirtschaftlichen Gründen und zur Verrin-  
gerung der Umweltbelastung ist man seit vielen Jahren  
bemüht, diese organischen Lösemittel in den Überzugsmit-

Überzugsmittel bekannt geworden, die als Base Coat  
35 Dispergiermittel überwiegend Wasser enthalten und in

- 1 denen organische Lösemittel nur noch in geringen Mengen  
enthalten sind.

5 So wird in der US 38 62 071 ein wasserverdünnbares  
Bindemittelsystem für Metallic-Lacke aus einem wasser-  
löslichen Acrylcopolymerisat und Hexamethoxymethylmel-  
amin beschrieben, welches durch unvollständige Neutrali-  
sation mit Aminen in einer dispersoiden Form vorliegt.  
10 Eine wesentliche Eigenschaft von Metallic-Lackbinde-  
mitteln, nämlich die Fixierung der Metallpigmentteilchen  
in einer für den optischen Aspekt günstigen Lage,  
wird in diesem Fall durch Zusatz eines wasserunlöslichen  
Copolymerisats erreicht.

- 15 Gemäß GB 20 73 609 wird dieser Effekt in einer Basis-  
schicht für eine Zweischichtlackierung durch Verwendung  
intern vernetzter Copolymerdispersionen ("Mikrogele")  
erhalten.

- 20 Auch gemäß EP-A 1 00 29 597 wird der gewünschte  
Effekt durch einen teilweise dispersoiden Charakter des  
wasserlöslichen Acrylatcopolymeren erreicht, wobei  
dieser durch ein abgestimmtes Verhältnis zwischen den  
Hydroxyl- und Carboxylgruppen bedingt ist.

- 25 In anderen Fällen wird versucht, die Eigenschaften  
der Basisschicht durch Mitverwendung von Polyurethandis-  
persionen (DE 32 10 051) oder Einbau von Celluloseestern  
(DE 32 16 549) zu erreichen.

- 30 Allen oben erwähnten Zubereitungen haftet der wesentli-  
che Nachteil an, daß die darin enthaltenen Bindemittel-  
mischungen ihre rheologischen Eigenschaften, welche zur  
Orientierung und Fixierung der stark anisotropen  
35 Metallpigmentblättchen im Interesse eines optisch

1 günstigen Metalleffektes erforderlich sind, durch die  
dispersoiden Bindemittelanteile und zusätzliche rheolo-  
giebeeinflussende Komponenten, wie Thixotropiermittel  
oder Füllstoffe erhalten.

5 Diese Maßnahmen sind jedoch entweder mit Beeinträchti-  
gungen in bezug auf die Lagerbeständigkeit der Zuberei-  
tungen bzw. der Applizierbarkeit, insbesondere auf  
elektrostatischen Hochrotationszerstäuberanlagen, oder  
10 in bezug auf die Wetterfestigkeit der Lackfilme verbunden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man wasser-  
verdünnbare Zubereitungen für Basisschichten auf  
Acrylatbasis, insbesondere für Metalleffektlacke  
15 erhält, welche die Nachteile der bekannten Produkte  
nicht aufweisen, wenn für die Formulierung der Zuberei-  
tungen neben den ausgewählten Bindemitteln spezifische  
Lösemittelkombinationen herangezogen werden.

20 Die Erfindung betrifft demgemäß wasserverdünnbare  
Überzugsmittel zur Verwendung in Pigmente sowie gegebe-  
nenfalls Füllstoffe, organische Hilfslösemittel und  
übliche Hilfsstoffe enthaltenden Basisschichten ("base  
coats") von Zweischicht-Decklackierungen, insbesondere  
25 in Metallpigmente enthaltenden Basisschichten, auf der  
Basis von Acrylatcopolymeren, welche dadurch gekennzeich-  
net sind, daß die Basisschicht enthält

(A) 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%  
mindestens eines Copolymerisates mit  
30 einer Glasübergangstemperatur zwischen  
- 55°C und + 25°C, vorzugsweise zwischen  
-50°C und 0°C und aufgebaut aus

35 welche außer der  $\alpha,\beta$ -ethylenischen  
Doppelbindung keine weiteren funktionel-  
len Gruppen aufweisen,

- 1 (Ab) 30 bis 40 Gew.-% Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure und/oder
- (Ac) 30 bis 40 Gew.-% N-Methylol(meth)acrylsäureamid,
- 5 (Ad) 2 bis 17 Gew.-% (Meth)acrylsäureamid,
- (Ae) 0 bis 8 Gew.-% alkoxy-methyliertes N-Methylol(meth)-acrylsäureamid,
- (Af) 2 bis 8 Gew.-%  $\alpha, \beta$ -ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren, vorzugsweise (Meth)acrylsäure und
- 10 (Ag) 0 bis 0,8 Gew.-% einer di- $\alpha, \beta$ -ungesättigten Verbindung, vorzugsweise Divinylbenzol, mit der Maßgabe, daß eine 60 Gew.-%ige Lösung des Copolymerisats in Ethanol nach Neutralisation der
- 15 Carboxylgruppen mit Ammoniak bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 7,2 bis 7,5 (gemessen in 20%iger wäßriger Lösung) mit Wasser klar oder nur mit leichter Trübung bis zu einem Festkörpergehalt von 20 % verdünnbar ist, und die Lösung beim Verdünnen mit Wasser bei einem
- 20 Festkörper von 25 bis 40 % ein Viskositätsmaximum von mehr als 5 Pa.s aufweist,
- (B) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% eines Gemisches aus
- (Ba) 20 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren Lösemitteln
- 25 mit einer Verdunstungszahl (nach DIN 53170) von weniger als 30 und
- (Bb) 20 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren bei Normaltemperatur vollständig mit Wasser mischbaren, jedoch mit einem Benzinkohlenwasserstoff-
- 30 lösemittel mit einem Siedebereich von 80 bis 110°C und einem Aromatengehalt von maximal 5 % nicht mischbaren Lösemittel, welches eine Verdunstungszahl von über 60 aufweist,
- 35 (C) 1 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer farb- und/oder effektgebenden Komponenten,

- 1 (D) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%  
einer oder mehrerer im Milieu der Lackprä-  
paration stabilen Dispersion auf Basis  
von Vinylpolymeren, Polykondensaten oder  
5 Polyadditionsharzen und  
(E) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-%  
eines oder mehrerer teilweise oder  
vollständig veretherter Amino-Formaldehyd-  
Kondensate.

10 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der  
gemäß Hauptanspruch gekennzeichneten Zubereitungen  
als Basisschichten für Zweischicht-Decklackierungen,  
insbesondere für Metalleffektlacke.

15 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen ergeben insbesonde-  
re bei Verwendung von metallischen Pigmenten Überzüge  
mit einem besonders guten Metall-Effekt, da sie zu  
einer sehr günstigen Anordnung und Fixierung der  
20 metallischen Pigmente im Lackfilm führen. Aber auch bei  
Verwendung konventioneller, nicht metallischer Pigmente  
ergeben sich Überzüge mit ausgezeichneter dekorativer  
Wirkung. Ein besonderer Vorteil der Überzugsmittel  
liegt darin, daß sie beim Aufbringen einer weiteren  
25 Überzugsschicht auf den vorgetrockneten aber noch nicht  
eingebrannten Film nur ein sehr geringes oder kein  
Anlösen zeigen.

Im einzelnen bestehen die erfindungsgemäßen Basisschich-  
30 ten aus den folgenden Komponenten und spezifischen  
Materialien:

einem Verfahren der Lösungspolymerisation hergestelltes  
35 Polymerisat dar. Anspruchsgemäß weist das Polymerisat

1 eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) zwischen  $-55^\circ\text{C}$  und  $+25^\circ\text{C}$ . Bevorzugt werden Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur zwischen  $-50^\circ\text{C}$  und  $0^\circ\text{C}$ .

5 Eine angenäherte Berechnung der Glasübergangstemperatur aus der Glasübergangstemperatur der Homopolymeren der eingesetzten Monomeren kann nach folgender Formel erfolgen:

$$10 \quad \frac{1}{T_g} = \sum_{i=1} \frac{1}{T_{g_i}} \frac{K_i}{T_{g_i}}$$

$T_g$  = Glasübergangstemperatur des Copolymeren in  $^\circ\text{K}$

15  $T_{g_i}$  = Glasübergangstemperatur des Homopolymerisates des Monomeren  $i$  in  $^\circ\text{K}$

$K_i$  = Anteil des Monomeren  $i$  im Copolymeren in Gew.-%

Für den Aufbau der Copolymerisate (Komponente A) werden  
20 folgende Gruppen von Monomeren eingesetzt.

40 bis 60 % der Monomerbausteine sind Vinyl- oder Vinylidenmonomere, welche außer der  $\alpha,\beta$ -ethylenischen Doppelbindung keine funktionelle Gruppe tragen  
25 (Gruppe A). Dazu zählen die  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkanolester der Acryl- bzw. Methacrylsäure und aromatische Monomere wie Styrol, Vinyltoluol, p-tert. Butylstyrol u.ä.

Ein weiterer Bestandteil der Komponente (A) sind 30 bis 40 Gew.-%  $C_2$ -bis  $C_4$ -Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure (Gruppe Ab). Bevorzugt werden Hydroxyethyl(meth)acrylat und 2-Hydroxypropyl-(meth)acrylat eingesetzt. Diese Gruppe kann, vorteilhafterweise nur teilweise, durch N-Methylol(meth)acrylsäureamid  
35 (Gruppe Ac) ersetzt werden.

- 1 Als weitere Gruppen werden 2 bis 17 Gew.-% (Meth)acrylsäureamid (Gruppe Ad) und 0 bis 8 Gew.-% C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-alkoxylierte (Meth)acrylsäureamide (Ae) eingesetzt.
- 5 Die für die nach zumindest teilweiser Neutralisation gegebene Wasserlöslichkeit notwendigen Carboxylgruppen werden durch die Verwendung von 2 bis 8 Gew.-% von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acryl- oder Methacrylsäure eingeführt (Af).
- 10 Gegebenenfalls kann die Monomerenzusammensetzung überdies bis zu 0,8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomeren, einer mehrfach- $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Verbindung enthalten. Als solche kommt vorzugsweise
- 15 Divinylbenzol zum Einsatz. Weitere Verbindungen dieser Art sind Di- oder Triacrylate, wie Ethylenglykoldimethacrylat oder Propantrioltrimethacrylat.
- Die Mengenverhältnisse werden innerhalb des angegebenen
- 20 Rahmens so gewählt, daß die Copolymerisate nach Neutralisation der 60 Gew.-%igen Lösung mit Ammoniak bis zu einem pH-Wert von 7,2 bis 7,5 beim Verdünnen mit Wasser eine klare oder höchstens leicht trübe 20 Gew.-%ige Lösung ergeben. Die Bestimmung des pH-Wertes
- 25 erfolgt in der 20%igen wässrigen Lösung. Es ist für die erfindungsgemäßen Harze der Komponente (A) wesentlich, daß ihre Löslichkeitseigenschaften auch bei Verwendung von multifunktionellen Monomeren der Gruppe (Ag) erhalten bleiben.
- 30 Ein weiteres Kriterium der Copolymerisate liegt in ihrem Viskositätsverhalten. Bei richtiger Auswahl
- und den richtigen Verhältnissen der Komponenten
- 35 einsetzbaren Polymerisate beim Verdünnen mit Wasser



1 nach Einstellung des pH-Wertes mit Ammoniak auf 7,2 bis  
7,5 einen starken Viskositätsanstieg, welcher bei einem  
Festkörpergehalt zwischen 25 und 40 % ein Maximum von  
mehr als 5 Pa.s aufweisen muß.

5 Wesentlich für die vorliegende Erfindung ist das  
im Anspruch als Komponente (B) angeführte Lösemittel-  
gemisch, welches einen Anteil von 10 bis 40 Gew.-%  
der Zubereitung darstellt. Vorzugsweise werden 20 bis  
10 35 Gew.-% des Lösemittelgemisches eingesetzt.

Dieses Lösemittelgemisch besteht aus jeweils 20 bis  
80 Gew.-% eines oder mehrerer Lösemittel mit einer  
Verdunstungszahl (nach DIN 53 170) von weniger als  
15 30 (Gruppe Ba) bzw. einem oder mehreren Lösemitteln  
mit einer Verdunstungszahl von über 60 (Gruppe Bb),  
wobei die Lösemittel der Gruppe (Bb) bei Normaltempera-  
tur vollständig mit Wasser mischbar sind, jedoch  
mit einem spezifizierten Benzinkohlenwasserstoff  
20 nicht mischbar sind. Der Benzinkohlenwasserstoff ist  
durch einen Siedebereich von 80 bis 110°C, sowie durch  
einen Aromatengehalt von maximal 5 Gew.-% spezifiziert.

Zur Gruppe (Ba) gehören Lösemittel wie Methanol,  
25 Ethanol, Propanol, Aceton, Dioxan, Propylenglykolmono-  
methylether. Bevorzugtes Lösemittel dieser Gruppe ist  
Ethanol. Die Lösemittel dieser Gruppe können zur Gänze  
oder teilweise als Polymerisationsmedium für die  
Komponente (A) dienen.

30 Zur Gruppe (Bb) gehören beispielsweise Glykole und  
Glykolether wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Diethy-  
lenglykolmonomethyl- bzw. -ethylether. Ein besonders  
bevorzugtes Lösemittel ist N-Methylpyrrolidon.

35

- 1 Die Nichtmischbarkeit dieser Lösemittel wird durch  
Mischen bei Raumtemperatur von gleichen Teilen des  
Lösemittels mit dem spezifizierten Benzinkohlenwasser-  
stoff geprüft und äußert sich durch eine relativ rasche  
5 Ausbildung von zwei getrennten Phasen.

Als farbgebende bzw. effektgebende Komponente (C),  
welche 1 bis 30 Gew.-% der Zubereitung beträgt, können  
je nach Einsatzzweck die für Uni-Lackierung oder  
10 für Effektlackierung üblichen und bekannten anorgani-  
schen oder organischen Pigmente oder Farbstoffe bzw.  
Metallpigmente bzw. Kombinationen dieser Produkte ein-  
gesetzt werden.

- 15 Als Farbstoffe bzw. Pigmente werden beispielsweise  
Titandioxid, Graphit, Ruß, Zinkchromat, Strontiumchromat,  
Bariumchromat, Bleichromat, Bleicyanamid, Bleisilicochro-  
mat, Zinkoxid, Cadmiumsulfid, Chromoxid, Zinksulfid,  
Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Eisenoxidrot, Eisenoxid-  
20 schwarz, Ultramarinblau, Phthalocyaninkomplexe, Naphthol-  
rot, Chinacridone, halogenierte Thioindigo-Pigmente  
eingesetzt.

- Als besonders bevorzugte Pigmente werden Metallpigmente  
25 einzeln oder im Gemisch, wie Kupfer, Kupferlegierungen,  
Aluminium und Stahl, vorzugsweise Aluminium in wenigstens  
überwiegendem Anteil, verwendet, und zwar in einer  
Menge von 0,5 bis 25 Gew.-% bezogen auf den gesamten  
Festkörpergehalt der Überzugsmittel an Bindemitteln.  
30 Bei Mischungen aus einem oder mehreren der obengenannten  
nichtmetallischen Pigmente bzw. Farbstoffe mit Metallpig-  
menten werden die Anteile so gewählt, daß der erwünschte

1 Zur Erzielung günstiger Eigenschaften bezüglich der Applizierbarkeit (Spritzenbarkeit) und einer rascheren Antrocknung der Basisschicht durch physikalische Trocknung können die Zubereitungen überdies bis zu 20 %  
5 einer oder eine Mischung verschiedener wäßriger Polymerdispersionen enthalten (Komponente D). Diese Dispersionen, welche auf Basis von Polymerisaten, Polykondensaten oder Polyadditionsharzen aufgebaut sein können, müssen selbstverständlich im Milieu der Gesamtzubereitung  
10 stabil sein. Dies gilt insbesondere in bezug auf den pH-Wert, die vorhandenen Lösemittel und die Pigmente bzw. Füllstoffe. Bevorzugte Dispersionen sind Poly(meth)acrylate oder Styrol-Acrylat-Copolymerdispersionen, wie sie im Handel in großer Zahl zur Verfügung  
15 stehen. Weiters sind auch Dispersionen auf Basis von Polyestern und in manchen Fällen besonders günstig Polyurethandispersionen einsetzbar. Ein bevorzugter Mengenbereich für alle Dispersionen liegt bei 5 bis 15 Gew.-% der Zubereitung.

20 Zur Vernetzung der Filme enthalten die Zubereitungen, sofern sie nicht im ausreichenden Maße selbstvernetzende Eigenschaften aufweisen, bis zu 20 Gew.-% eines Amino-Formaldehyd-Kondensates (Komponente E).  
25 Der bevorzugte Bereich für diese Komponente liegt zwischen 3 und 12 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung. Bevorzugt werden wasserlösliche oder wasserverträgliche Melamin-Formaldehyd-Kondensate, deren Methylolgruppen teilweise oder vollständig mit  
30 Methanol verethert sind, eingesetzt.

Bei der Herstellung der Überzugsmittel wird das Copolymerisat (A), welches in Lösung, vorzugsweise in Ethanol vorliegt mit einem Amin, vorzugsweise einem tertiären  
35 Alkanolamin, wie Dimethyl- oder Diethyl-ethanolamin auf ein m pH-Wert von 7,0 bis 7,5 neutralisiert.

1 Mit einem Teil der neutralisierten Komponente (A)  
werden auf entsprechenden Dispergiergeräten wie Sand-,  
Perl- oder Kugelmøhlen mit den Pigmenten bzw. Füllstof-  
fen Farbpasten hergestellt. Bei Bedarf können dabei  
5 auch Anteile Wasser und/oder des Lösungsmittels der  
Komponente (B) oder des Aminoharzes (Komponente E)  
mitverwendet werden. Überdies können auch übliche  
Dispergier- oder Netzmittel zur Anwendung kommen.  
Metallpigmente werden zweckmäßig vor der Einarbeitung  
10 in das Bindemittel mit einem Teil der Lösemittelkompo-  
nente (B) vordispersiert.

Die so erhaltenen Pigmentzubereitungen werden mit  
restlichem Polymerisat (A) und Aminoharz (E) aufgelackt  
15 und mit restlichem Lösungsmittel(gemisch) (B) und  
Wasser vorverdünnt. Danach wird gegebenenfalls die  
Dispersion (D) zugesetzt und der pH-Wert auf 6,5 - 9,  
vorzugsweise 7,0 bis 8,0 eingestellt. Weiterhin werden  
der Festkörpergehalt und die Viskosität auf die den  
20 jeweiligen Applikationsbedingungen angepaßten Werte  
eingestellt.

Die gebrauchsfertigen Überzugsmittel weisen in der  
Regel einen Festkörpergehalt von 10 bis 30 Gew.-% auf,  
25 und ihre Auslaufzeit nach DIN 53211/20°C beträgt 13  
bis 25 Sekunden, vorzugsweise 15 bis 18 Sekunden. Ihr  
Wasseranteil beträgt 50 bis 80 Gew.-%, der an organi-  
schen Lösungsmitteln 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen  
auf das gesamte Überzugsmittel.

30 Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können auch  
weitere übliche Zusätze wie Verdickungsmittel, Füll-

Netzmittel, Dispergiermittelmittel, Verdickungsmittel,  
35 Wachse, Entschäumer und Katalysatoren einzeln oder im

- 1 Gemisch in den üblichen Mengen enthalten. Diese Substanzen können den Einzelkomponenten und/oder der Gesamtmischung zugesetzt werden. Der Zusatz anderer in der Lackindustrie üblichen Lösemittel darf selbstverständlich nur in einem Ausmaß erfolgen, daß die rheologische Charakteristik des Überzugsmittels nicht beeinträchtigt wird.

- 10 Die Applikation erfolgt mit den praxisüblichen Vorrichtungen, wobei im Falle von Metalleffekt-Basislacken bei Verwendung des Luftspritzverfahrens ein besonders gleichmäßiger und heller Effekt erzielt wird. Jedoch können auch rein elektrostatische oder luftunterstützte elektrostatische Auftragsverfahren oder Kombinationen dieser Verfahren zur Anwendung kommen. Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel zeichnen sich durch eine sehr gute Applizierbarkeit beim Spritzauftrag aus. Die günstigen Eigenschaften werden vor allem durch das rheologische Verhalten der Polymerisationskomponente (A) im wässrigen Milieu bewirkt, welches durch das ausgewählte Lösemittelsystem (B) noch verstärkt wird.

- 25 Nach einer Ablüftzeit von 5 - 10 Minuten bei Raumtemperatur kann naß-auf-naß mit einem transparenten Überzugslack überlackiert werden. In bestimmten Fällen, z. B. falls eine Verkürzung der Ablüftzeit gewünscht wird, oder im Falle einer sehr hohen Luftfeuchtigkeit, empfiehlt sich das Einschalten einer Warmblaszonen vor dem Auftrag des transparenten Überzugslackes.

- 30 Als transparente Überzugslacke kommen konventionelle Lösungsmittelhaltige, wasserverdünnbare oder Pulverlacke in Frage. In besonderer Weise eignen sich dafür 2-Komponenten-Klarlacke auf Basis von Acryl- und/oder Polyesterharzen, welche mit Polyisocyanaten gehärtet

1 werden, oder 1-Komponenten-Klarlacke auf Acrylharz-  
Melaminharz-Basis. Der Mehrschichtüberzug wird dann  
gemäß den Anforderungen des Überzugs-Klarlackes bei  
der erforderlichen Temperatur ausgehärtet.

5 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung,  
ohne sie zu beschränken. Alle Angaben in Teilen oder  
Prozenten beziehen sich, sofern nichts anderes an-  
gegeben ist, auf Gewichtseinheiten.

10 Herstellung bzw. Kennzeichnung der in den Beispielen  
eingesetzten Komponenten und Hilfsstoffen

(1) Herstellung der Copolymeren (Komponente A)

15 Die Mengenangaben für die Ausgangsmaterialien  
und Kennzahlen dieser Komponente sind in der  
Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Herstellung erfolgt  
nach den üblichen Methoden der Lösungspolymerisation.  
20 Dabei wird ein Teil des als Polymerisationsmedium  
dienenden Lösemittels in einem mit Rührer, Rückfluß-  
kühler, Thermometer und Zugabegeräß ausgestatteten  
Reaktionsgefäß vorgelegt. Bei Rückflußtemperatur  
wird die Mischung der Monomeren, des restlichen  
25 Lösemittels sowie Initiator und Regler innerhalb  
von 4 Stunden aus dem Zugabegeräß gleichmäßig  
zugegeben. Nach weiteren 3 Stunden Reaktionszeit  
wird weiterer Initiator zugegeben. Nach weiteren  
2 Stunden Reaktionszeit wird ein Teil des Löse-  
30 mittels abdestilliert.

(2) Zusammensetzung und Kennzeichnung der farb- und/

35 Als Komponente (C) werden in den Beispielen folgende  
Pigmentzubereitungen eingesetzt:

1	(C1)	43,25	Tle	Aluminiumpaste (1)
		56,18	Tle	Propylenglykolmonomethylether
		0,57	Tle	anionisches Netzmittel (2)

---

5		100,00		
---	--	--------	--	--

(1) Aluminiumpaste Typ 4 gemäß ISO R 1247 ca. 68%ig an 99,99 %igem Aluminium, Teilchengröße unter 44 µm, mit speziellen Emulgatoren und Stabilisatoren für den Einsatz in Wasserlacken (Handelsname TOYO 8160 SE, Toyo Aluminium KK, Japan)

(2) Hochmolekulare, ungesättigte Polycarbonsäure kombiniert mit lackverträglichem Siliconharz (Wirksubstanz 50 %, klare gelbe Flüssigkeit, Flammpunkt ca 28°C; Handelsname BYK P 104 S, BYK-Mallinckrodt, BRD)

20	(C2)	24,40	Tle	Copolymer (A3)
		0,90	Tle	Dimethylethanolamin
		8,50	Tle	Propylenglykolmonomethylether
		0,30	Tle	anionisches Netzmittel (siehe C1)
		8,30	Tle	N-Methylpyrrolidon
25		57,60	Tle	TiO <sub>2</sub> (Rutil-Typ)

---

		100,00		
--	--	--------	--	--

	(C3)	26,80	Tle	Copolymer (A3)
30		5,30	Tle	Dimethylethanolaminlösung (10%ig in H <sub>2</sub> O)
		61,10	Tle	H <sub>2</sub> O
		0,30	Tle	anionisches Netzmittel (siehe C1)
		6,50	Tle	HOSTAPERBLAU B3G (HOECHST AG, BRD)

---

35		100,00		
----	--	--------	--	--

- 15 -

- 1 (C4) wie (C3), jedoch als Farbpigment  
6,50 Tle Farbruß (PRINTEX U)

(3) Kennzeichnung der Dispersionskomponente (D)

- 5 (D1) Selbstvernetzende, feindisperse Copolymerisat-  
dispersion auf Basis Styrol/Acrylat, Festkörper-  
gehalt: ca. 45 %; pH-Wert (DIN 53785): 3 - 4;  
Mindestfilmbildetemperatur: 0°C (z. B. MOWILITH  
10 LDM 7130, HOECHST AG, BRD)

- (D2) Wäßrige, einkomponentige aliphatische Polyure-  
thandispersion; Festkörpergehalt: ca. 34 %;  
pH-Wert (DIN 53785): 7,5 - 8,5; Mindestfilm-  
15 bildetemperatur: unter 0°C (z. B. NEO-REZ R-961,  
Polyvinyl Chemie, NE)

- (D3) Mittelviskose, feinteilige Acrylsäureester-co-  
polymer-Dispersion; Festkörpergehalt: ca. 46 %;  
20 pH-Wert: 8 - 9; Mindestfilmbildetemperatur:  
ca. 40°C (z. B. MOWILITH LDM 7760, HOECHST AG,  
BRD)

(4) Kennzeichnung der Aminoharzkomponente (E)

- 25 (E1) Handelsübliches wasserlösliches, partiell mit  
Methanol verethertes Melamin-Formaldehyd-Kon-  
densat; im Mittel ca. 5 - 6 Methylolgruppen,  
davon verethert ca. 3 - 4; Festkörpergehalt:  
30 62 % Lösemittel, Diethylenglykoldimethylether  
(z. B. RESYDROL WM 501, VIANOVA, AT)

- 35 Körpergehalt: ca. 95 % (z. B. MAPRENAL VMF 5904,  
HOECHST AG, BRD)



- 1 Beispiele 1 - 14: Die Zusammensetzung und Eigenschaften  
 der Basisschicht-Zubereitungen und der Zweischicht-  
 5 lackierungen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Die  
 einzelnen Komponenten werden in der angegebenen Reihen-  
 folge unter gutem Rühren vermischt, falls erforderlich  
 mit Wasser auf eine Auslaufzeit von 15 bis 18 Sekunden  
 (DIN 53211, 20°C) eingestellt und durch Spritzen  
 10 auf gereinigten Stahlblechen bzw. im Aufbau auf K-ETL-  
 Grundierung / Automobilfüller appliziert. Der Auftrag  
 erfolgte mit einer Luftspritzpistole (Düsendurchmesser  
 1,2 mm) bei einem Spritzdruck von 6 bis 7 bar in drei  
 Passagen. Vor dem Überspritzen mit dem Klarlack wurde  
 die Basisschicht 5 Minuten bei 60°C getrocknet.
- 15 Als Deckschicht für die Zweischichtlackierung wurde  
 ein Klarlack folgender Zusammensetzung verwendet:
- 56,8 Tlen eines handelsüblichen fremdvernetzenden  
 Acrylharzes (60%ig in SHELLSOL A/Butyl-  
 20 acetat, Viskosität ca. 1000 mPa.s/25°C;  
 Säurezahl 12 - 22 mg KOH/g; z. B. VIACRYL  
 SC 341, VIANOVA, AT),
  - 22,9 Tlen eines mit Isobutanol veretherten Melamin-  
 harzes (60%ig in Butanol, Viskosität ca.  
 25 (800 mPa.s/25°C, VIAMIN MF 514, VIANOVA,  
 AT),
  - 13,75 Tlen eines aromatenreichen Kohlenwasserstoff-  
 lösemittels (Siedebereich 160 - 182°C,  
 Anilinpunkt 15°C, Kauri-Butanol-Wert 90)  
 30 und
  - 6,55 Tlen Butanol.

35 Der Klarlack wird mit dem obengenannten KW-Lösemittel  
 auf eine Spritzviskosität entsprechend einer Auslaufzeit  
 gemäß DIN 53211/23°C von 22 Sekunden eingestellt.

- 17 -

1 Nach dem Einbrennen (25 Minuten / 140°C) resultiert eine Trockenfilmstärke von 40 µm.

5 Die Beispiele 13 und 14 sind Vergleichsbeispiele mit Basisschichten, in denen die Komponente (A) nicht die geforderten Eigenschaften, insbesondere ein entsprechendes Viskositätsverhalten zeigt.

10

15

20

25

30

35

TAB 1: Zusammensetzung und Kennwerte der Komponente (A)

	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9 (V)	A 10 (V)
<b>LÖSEMittel (vorgelegt)</b>										
Ethanol	431	431	431	466	—	453	—	431	309	—
Isopropanol	—	—	—	—	—	—	553	—	—	307
Methoxypropanol	—	—	—	—	752	—	—	—	—	—
<b>ZUGABEMISCHUNG:</b>										
(Aa) Ethylacrylat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	425
Methylmethacrylat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	425
n-Butylacrylat	—	—	—	—	—	200	—	—	—	—
2-Ethylhexylacrylat	464,2	522	556	470	289	—	—	464	111	—
n-Decylmethacrylat	—	—	—	—	—	—	200	—	—	—
Styrol	—	—	—	—	289	200	200	—	111	—
(Ab) Hydroxyethylacrylat	334,6	323	326	170	417	185	185	334,6	160	—
Hydroxyethylmethacrylat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50
2-Hydroxypropylmethacrylat	—	—	—	—	—	185	185	—	—	—
(Ac) N-Methylolmethacrylamid	—	—	—	165	—	—	—	—	—	—

0195931

0195931

- 19 -

Fortsetzung  
Tabelle 1

	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9 (V)	A 10 (V)
(Ad) Methylamid	145,6	67,6	33,7	115	105	150	150	145	40,5	—
(Ae) Dimethylmeth- ylamid	—	—	—	—	88	—	—	—	34	—
(Af) Ameisensäure	30,2	47,3	47,8	60	52	—	—	30,2	20	100
(Ag) Essigsäure	—	—	—	—	—	80	80	—	—	—
(Ah) Ethylbenzol	—	—	—	—	—	—	—	11,7	—	—
(Ai) Lösungsmittel (In der Zugabe- mischung)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(Aj) Ethanol	333	280	279	302	—	333	—	333	160	—
(Ak) Isopropanol	—	—	—	—	—	—	333	—	—	360
(Al) Isopropyl- pyranol	—	—	—	—	447	—	—	—	—	—
(Am) Isobuttersäure- ethylester (AEDN)	12,5	12,1	11,5	12,0	15,8	12,0	12,0	12,5	6,0	13,0
(An) Dodecylmercaptan	2,1	2,0	1,9	2,0	2,6	3,0	3,0	—	1,0	2,2
(Ao) Zugabe AEDN	4,0	4,0	4,0	2,0	5,3	2,0	2,0	4	2,0	2,0
(Ap) Lösungsmittel	120	90	70	—	—	—	—	—	—	—

0195931  
2550

Fortsetzung Tabelle 1

	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9 (V)	A 10 (V)
KENNWERTE										
Festkörpergehalt (%)	60	60	60	56	51	56	53	50	50	60
Tg (berechnet, °C)	-34	-43	-48	-19	0	22	21	-34	0	36
Viskositätsmaximum beim Verdünnen mit Wasser (Festkörpergehalt 25-40%)	<div> <div>←</div> <div>über 5</div> <div>→</div> </div>									
Pa.s										
Aussehen der 20%igen Lösung (pH 7,2-7,5)	KL	IT	KL	IT	KL	IT	IT	KL	T	IT

x) Beim Verdünnen tritt keine Viskositätsverhöhung auf

KL = klar

IT = leicht trüb

T = milchig trüb

Tabelle

KOMPONENTE	BEISPIEL														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14(V)	15(V)
A 1	21,30	21,30	28,30	4,80	27,40	20,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A 2	—	—	—	—	—	—	21,30	—	—	—	—	—	—	—	—
A 3	—	—	—	—	—	—	—	21,50	—	—	—	—	—	—	—
A 4	—	—	—	—	—	—	—	—	22,83	—	—	—	—	—	—
A 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25,05	—	—	—	—	—
A 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22,83	—	—	—	—
A 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24,12	—	—	—
A 8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25,56	—	—
A 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24,10	—
A 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18,30
E 1	8,80	—	—	—	—	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80
E 2	—	5,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ethanol	9,60	12,65	9,70	—	9,40	9,60	9,60	9,40	8,07	5,85	8,07	6,78	5,34	6,80	12,63
DMEA	4,20	4,20	5,30	—	5,10	4,00	4,20	6,00	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20	6,00	16,80

- 21 -

0195931

2550

Tabelle 2 Fortsetzung

BEISPIEL															
KOMPONENTEN	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14(V)	15(V)
C 1	10,20	10,20	10,30	—	10,00	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20
C 2	—	—	—	41,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C 3	—	—	—	—	—	2,80	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C 4	—	—	—	—	—	1,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NMP	9,60	9,60	9,70	—	9,40	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60
Wasser	25,90	25,90	26,20	39,00	25,30	23,00	25,90	24,10	25,90	25,90	25,90	25,90	25,90	24,10	13,30
D 1	10,40	10,40	10,50	—	—	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40
D 2	—	—	—	—	13,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D 3	—	—	—	10,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(I)	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	V	V
(II)	← KEIN ABFLAUFEN →														
(III)	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	1	3	3

1 Erklärungen zur Tabelle 2:

(V) Vergleichsbeispiel

5 DMEA Dimethylethanolamin (10%ige Lösung in Wasser)

NMP N-Methylpyrrolidon

10 (I) Prüfung der Lagerstabilität der Basislacke  
(7 Tage bei 50°C)

K keine Veränderung

K- leichte Phasentrennung

V Vergrauen der Aluminiumpigmentteilchen

15 (II) Prüfung des Applikationsverhaltens

G starkes Ablaufen, "Gardinenbildung"

(III) Beurteilung der eingebrannten 2-Schichtlackierung

1 einwandfreier Effekt, hoher Glanz

20 2 einwandfreier Effekt bei noch zufrieden-  
stellendem Glanz

3 wolziger Effekt, mäßiger Glanz

25

30

35



## 1 Patentansprüche:

1. Wasserverdünnbare Überzugsmittel zur Verwendung  
in Pigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe, organi-  
sche Hilfslösemittel und übliche Hilfsstoffe enthal-  
tenden Basisschichten ("base coats") von Zweischicht-  
Decklackierungen, insbesondere in Metallpigmente  
enthaltenden Basisschichten, auf der Basis von  
Acrylatcopolymeren, welche dadurch gekennzeichnet  
sind, daß die Basisschicht enthält
- (A) 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%  
mindestens eines Copolymerisates mit  
einer Glasübergangstemperatur zwischen  
- 55°C und + 25°C, vorzugsweise  
zwischen -50°C und 0°C und aufgebaut  
aus
- (Aa) 40 bis 60 Gew.-% Vinyl- oder Vinylidenverbindun-  
gen, welche außer der  $\alpha,\beta$ -ethylenischen  
Doppelbindung keine weiteren funktionel-  
len Gruppen aufweisen,
- (Ab) 30 bis 40 Gew.-% Hydroxyalkylester der (Meth)acryl-  
säure, Maleinsäure oder Fumarsäure  
und/oder
- (Ac) 30 bis 40 Gew.-% N-Methylol(meth)acrylsäureamid,  
(Ad) 2 bis 17 Gew.-% (Meth)acrylsäureamid,  
(Ae) 0 bis 8 Gew.-% alkoxymethyliertes N-Methylol(meth)-  
acrylsäureamid,
- (Af) 2 bis 8 Gew.-%  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte  
Monocarbonsäuren, vorzugsweise (Meth)-  
acrylsäure und
- (Ag) 0 bis 0,8 Gew.-% einer di- $\alpha,\beta$ -ungesättigten  
Verbindung, vorzugsweise Divinylbenzol,

- 1 mit der Maßgabe, daß eine 60 Gew.-%ige Lösung des  
Copolymerisats in Ethanol nach Neutralisation der  
Carboxylgruppen mit Ammoniak bis zum Erreichen eines  
5 pH-Wertes von 7,2 bis 7,5 (gemessen in 20%iger wäßriger  
Lösung) mit Wasser klar oder nur mit leichter Trübung  
bis zu einem Festkörpergehalt von 20 % verdünnbar ist,  
und die Lösung beim Verdünnen mit Wasser bei einem  
Festkörper von 25 bis 40 % ein Viskositätsmaximum von  
mehr als 5 Pa.s aufweist,
- 10 (B) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-%  
eines Gemisches aus  
(Ba) 20 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren Lösemitteln  
mit einer Verdunstungszahl (nach DIN  
53170) von weniger als 30 und  
15 (Bb) 20 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren bei Normaltem-  
peratur vollständig mit Wasser mischbaren,  
jedoch mit einem Benzinkohlenwasserstoff-  
lösemittel mit einem Siedebereich von 80  
bis 110°C und einem Aromatengehalt von  
20 maximal 5 % nicht mischbaren Lösemittel,  
welches eine Verdunstungszahl von über  
60 aufweist,  
(C) 1 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer farb- und/oder  
effektgebenden Komponenten,
- 25 (D) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%  
einer oder mehrerer im Milieu der Lackprä-  
paration stabilen Dispersion auf Basis  
von Vinylpolymeren, Polykondensaten oder  
Polyadditionsharzen und  
30 (E) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-%  
eines oder mehrerer teilweise oder  
vollständig veretherter Amino-Formaldehyd-

- 1 2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein Lösungspolymerisat, hergestellt in einem der Lösemittel der Komponente (B) ist.

5

3. Verwendung der Überzugsmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, in Kombination mit Klarlackdeckschichten für vorzugsweise Metallpigmente enthaltende Zweischichtdecklacke.

10

15

20

25

30

35

0195931



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 2145

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, X	EP-A-O 029 597 (DU PONT) * Ansprüche *	1	C 09 D 3/80 C 08 L 25/14
D, X	US-A-3 862 071 (J. DICARLO) * Ansprüche *	1	
X	EP-A-O 071 071 (HOECHST) * Ansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 09 D 3/80 C 08 L 25/14 C 08 L 33/06
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10-06-1986	Prüfer FOUQUIER J.P.

A : technologischer Hintergrund  
 O : nichtschriftliche Offenbarung  
 P : Zwischenliteratur  
 T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument